УДК 543.025;543.08

СВЯЗЬ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.В. Романенко, А.Г. Стромберг, Е.В. Ларионова, Д.М. Карачаков

Томский политехнический университет
E-mail: evs@anchem.chtd.tpu.ru

Исследована связь феноменологических и физико-химических моделей аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии. В качестве теоретической выбрана модель обратимого анодного и катодного электродных процессов на ртутно-пленочном электроде при линейном изменении потенциала. Общепринятым приемом представления физико-химических моделей в вольтамперометрии является использование безразмерного параметра (H), в который входит скорость развертки потенциала, толщина электрода, коэффициент диффузии вещества, число передаваемых электронов и температура. Для описания теоретических пиков сконструированной феноменологическая функция произведения двух встречных логист с пятью эмпирическими коэффициентами. Установлены простые взаимосвязи параметра H с эмпирическими параметрами функции произведения двух встречных логист.

Увеличение разрешающей способности в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), отделение аналитического сигнала от помех, решение других практических задач связаны с математическим описанием аналитического сигнала.

Существуют два подхода для описания аналитического сигнала в вольтамперометрии – феноменологическое и физико-химическое моделирование электродных процессов, лежащих в основе аналитического сигнала [1–3].

Физико-химическое моделирование позволяет получить аналитическое выражение для инструментального отклика, функционально зависящее от ряда физико-химических параметров процесса. В методе ИВ получить в явном виде уравнения для тока, пригодные для решения указанных задач, удается лишь в некоторых предельных случаях. В основном полученные выражения громоздки и приводят к неоправданному увеличению объема вычислений [1].

Для решения конкретных практических задач описание аналитического сигнала феноменологическими функциями значительно проще и удобней. Для успешного использования в аналитической практике такие модели должны быть, с одной стороны, адекватны описываемым аналитическим сигналам, а, с другой стороны, обладать достаточной вычислительной эффективностью, что является обязательным условием при решении обратных задач (например, при численном разрешении перекрывающихся сигналов). В литературе описывается различные феноменологические модели пиков, систематическое изложение этого вопроса приведено в работах [2, 3]. В работе [2] предлагается использовать единую систему видоизменений исходных функций для получения более универсальных моделей.

Сопоставление двух подходов к моделированию аналитического сигнала (физико-химического и феноменологического) позволит обогатить средства, используемые при решении всего круга задач, связанных с описанием сигнала. Найденные взаимосвязи позволят отказаться от трудоемких физико-химических расчетов при определении на практике некоторых физико-химических величин на основе количественных значений эмпирических коэффициентов. В то же время, придание формальным коэффициентам физико-химического смысла должно привести к повышению эффективности и точности работы процедур обработки данных при решении практических задач аналитической химии. Поэтому актуальным является поиск связи параметров формальной модели с параметрами, которые несут определенный физико-химический смысл, особенно в методе вольтамперометрии, где ограничены инструментальные возможности увеличения разрешающей способности.

Таким образом, целью данной работы является поиск взаимосвязи между параметрами физико-химических процессов и параметрами феноменологических функций.

Теоретическая часть

В качестве теоретической нами выбрана модель обратимого анодного и катодного электродных процессов на ртутно-пленочном электроде (РПЭ), не осложненных химическими реакциями в амальгаме и в растворе:

$$M^{n+} + ne^{-} \rightleftarrows M(Hg) \qquad (1)$$

при линейно-меняющемся потенциале:

$$E = E_p \pm Wt, \qquad (2)$$

где E_p – равновесный потенциал; В, W – скорость изменения потенциала, В/с; t – время, с.

Исследование обратимого электродного процесса имеет фундаментальное значение для теории методов инверсионной вольтамперометрии, циклической вольтамперометрии, поскольку обратимый процесс является предельным для квазиобратимых процессов, электродных процессов, осложненных дополнительными стадиями на различных пленочных электродах (Hg, Bi, Hg-Au, Hg-Ag и др.) и различной геометрии (сферической, дисковой, плоской и т.д.). В работах [4–6] в результате решения исходных дифференциальных уравнений в частных производных получено уравнение анодного и катодного токов в неявном виде, которые далее было исследовано с помощью численных методов. Получило распространение прямое решение

исходных дифференциальных уравнений численными методами [7–9]. Обзор, посвященный моделированию обратимых электродных процессов в методе инверсионной вольтамперометрии, приведен в работах [10, 11].

Уравнение вольтамперной кривой, в основе которой лежит процесс (1), получено с помощью метода дополнительных краевых условий в работах В.А. Немова и соавторов [12–15]. Особенностью этого метода является то, что решение краевой задачи получается в явном виде относительно концентрации или потока вещества к электроду, а, следовательно, и тока.

Уравнение для расчета вольтамперной кривой, полученное по методу дополнительных краевых условий, имеет вид

$$\left.\begin{aligned} i &= \frac{n^{3/2}F^{3/2}(D_RW)^{1/2}Sc_R^0}{(RT)^{1/2}}\chi(\sigma t) \\ \chi(\sigma t) &= \frac{2}{H^2}\int_0^t \frac{\partial c'}{\partial \tau}\sum_{k=0}^{\infty}\exp\left[-(2k-1)^2\frac{\pi^2}{4}\frac{\sigma(t-\tau)}{H^2}\right]d\tau \\ c_R^S &= \frac{c_R^0}{1+\theta}\left\{1+\theta_0-\frac{2(\theta-\theta_0)}{1+\theta}\sum_{k=1}^{\infty}\left(\frac{1-\theta}{1+\theta}\right)^{k-1} erfc\left[\frac{kH}{(\sigma t)^{1/2}}\right]\right\} \end{aligned}\right\}, \quad (3)$$

где $H = l\sqrt{\sigma}/\sqrt{D_R}$; $\theta = \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_R}}\theta_0\exp(\sigma t)$;

$$\theta_0 = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_p - E^0)\right) = \exp(\psi_p);\ c' = c_R^S / c_R^0$$

– нормированная концентрация металла на электроде; i – ток, А; $\chi(\sigma t)$ – безразмерная функция тока при постоянном количестве металла на электроде; $\sigma t = \frac{nFW}{RT}t = \frac{nF}{RT}(E-E_p)$ – безразмерный потенциал; ψ_p – безразмерный равновесный потенциал; c_R^0 – концентрации восстановленной формы металла в момент времени c_R^S и на поверхности электрода, моль/см^3; c_{Ox}^S – концентрация окисленной формы металла в растворе, моль/см^3; t – время, с; E^0 – стандартный потенциал, В; l – толщина электрода (пленки ртути), см; D_R, D_{Ox} – коэффициенты диффузии металла в амальгаме и иона металла в растворе, соответственно, см^2/с; T – температура, К; S – площадь электрода, см^2; n – число электронов; F – постоянная Фарадея, Кл; R – газовая постоянная, Дж/(К·моль).

Запишем безразмерную функцию тока при постоянной концентрации металла в амальгаме

$$\chi' = H\chi. \quad (4)$$

Уравнение безразмерного тока для катодного процесса с учетом соотношения $c_{Ox}^0 = \theta^0 c_R^0$ получим $\chi(\sigma t) = \chi(\sigma t)/\theta_0$.

В работах [10–12] подробно изучена форма вольтамперных кривых, получаемая по ур. (3) в зависимости от параметра H, равновесного потенциала (или соотношения концентраций веществ в растворе и в амальгаме) и направления изменения потенциала.

Для описания теоретических ИВ-пиков на основе системы построения феноменологических моделей [2] была сконструирована феноменологическая функция произведения двух встречных логист $y=y_1 \cdot y_2$ (рис. 1, *а*) с пятью эмпирическими коэффициентами

$$y = \frac{a}{(1+e^{-k_1(x-d_1)})(1+e^{k_2(x-d_2)})}. \quad (5)$$

Как видно из рис. 1, эта функция может быть представлена в виде двух составляющих ее логист, причем коэффициенты k_1 и d_1 определяют форму левой (восходящей) ветви, а k_2 и d_2 – правую ветвь (нисходящей) ветви, a – высота логист. Выбор данной функции для описания теоретических ИВ-пиков обусловлен представлениями о природе вольтамперного сигнала, как сумме диффузионного и кинетического процессов, формирующих общий профиль сигнала.

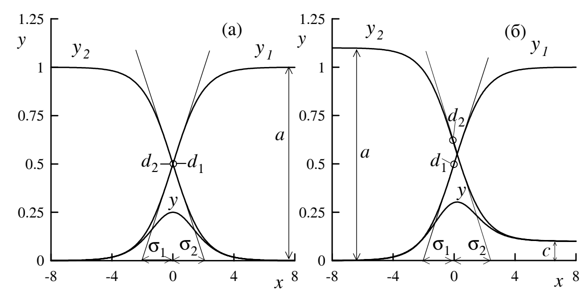


Рис. 1. *График функции произведения двух встречных логист: а) для описания анодных пиков, б) для описания катодных пиков. σ=2/k*

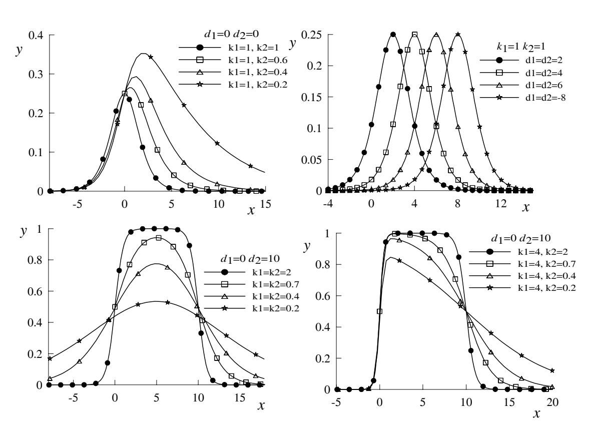


Рис. 2. *Вид функции произведения двух встречных логист при различных значениях параметров d_1, d_2, k_1, k_2*

На рис. 2 показано изменение формы пика при варьировании параметров функции (5). Видно, что функция (5) позволяет варьировать форму пика в широких пределах.

Для описания теоретических катодных пиков в функцию (5) введен дополнительный параметр c, учитывающий различное положение асимптот для правой и левой ветвей. Функция имеет вид

$$y = \frac{a_1}{(1+e^{-k_1(x-d_1)})}\left(\frac{a_2}{(1+e^{k_2(x-d_2)})}+c\right)$$

или $$y = \frac{a}{(1+e^{-k_1(x-d_1)})(1+e^{k_2(x-d_2)})} + \frac{c}{1+e^{-k_1(x-d_1)}}. \quad (6)$$

Вид графика функции (6) показан на рис. 1, *б*.

Результаты и их обсуждение

В результате описания теоретических ИВ-пиков в координатах χ'–(σt–ψ_p) с помощью феноменологической функции (5) получен набор коэффициентов в зависимости от H при различных равновесных потенциалах (рис. 3). Адекватность описания теоретических ИВ-пиков с помощью функции (5), оцененная с помощью коэффициентов корреляции, превышает 0,9999.

В табл. 1 представлены простые уравнения (прямые или экспоненциальные) для оценки коэффициентов функции (5) в зависимости от H (в интервале H от 1 до 0,01). Как видно из табл. 1, с уменьшением параметра H для анодного процесса коэффициенты d_1 и d_2 меняются симбатно (или d_1=d_2). Это говорит о смещении пика по оси потенциалов. С другой стороны, по характеру изменения коэффициентов k_1 и k_2, видно, что поведение наклонов правой и левой ветвей различно.

В результате описания теоретических катодных пиков в координатах χ'–(σt–ψ_p) с помощью феноменологической функции (6) получен набор коэффициентов в зависимости от H при различных равновесных потенциалах (рис. 4). Адекватность описания теоретических ИВ-пиков с помощью функции (6), оцененная с помощью коэффициентов корреляции, превышает 0,9999. Найдено, что коэффициент c – постоянная величина (равная 0,132) для всех исследуемых пиков.

В табл. 2 и 3 представлены простые уравнения (прямые или экспоненциальные) со значениями эмпирических коэффициентов функции (6) в зависимости от H (в интервале H от 1 до 0,001).

Таблица 1. *Значения коэффициентов в уравнениях для оценки параметров K (a, k_1, k_2, d_1, d_2) в зависимости от H и равновесного потенциала для анодного процесса и значения коэффициента корреляции r*

Параметр	ψ_p=–8				
	K=A+BlnH			K=Aexp(BlnH)+C	K=Aexp(BlnH)
	d_1	d_2	k_1	k_2	a
A	7,05	7,10	1,1002	-0,1267	1,107
B	1,03	1,023	-0,042	3,59	0,970
C	-	-	-	1,2594	-
r	0,9993	0,9995	0,9961	0,9982	0,9999
Параметр	ψ_p=–5				
	K=A+BlnH	K=Aexp(BlnH)+C			K=Aexp(BlnH)
	d_1	d_2	k_1	k_2	a
A	4,64	1,37	-0,200	-0,0907	9,3
B	1,24	1,53	3,6	2,43	1,2
C	-	1,05	1,731	1,1449	-
r	0,9936	0,9945	0,9923	0,9978	0,9917

Таблица 2. *Значения коэффициентов в уравнениях для оценки параметров K (a, k_1, k_2, d_1, d_2) в зависимости от H для катодного процесса при ψ_p=8, и значения коэффициента корреляции r.*

Параметр	ψ_p=8				
	K=A+BlnH				K=Aexp(BlnH)/H
	d_1	d_2	k_1	k_2	a
A	9,20	8,81	1,13	0,847	4,29
B	-0,9938	-1,0921	0,0108	-0,0279	1,02
r	0,9990	0,9991	0,9860	0,9901	0,9999

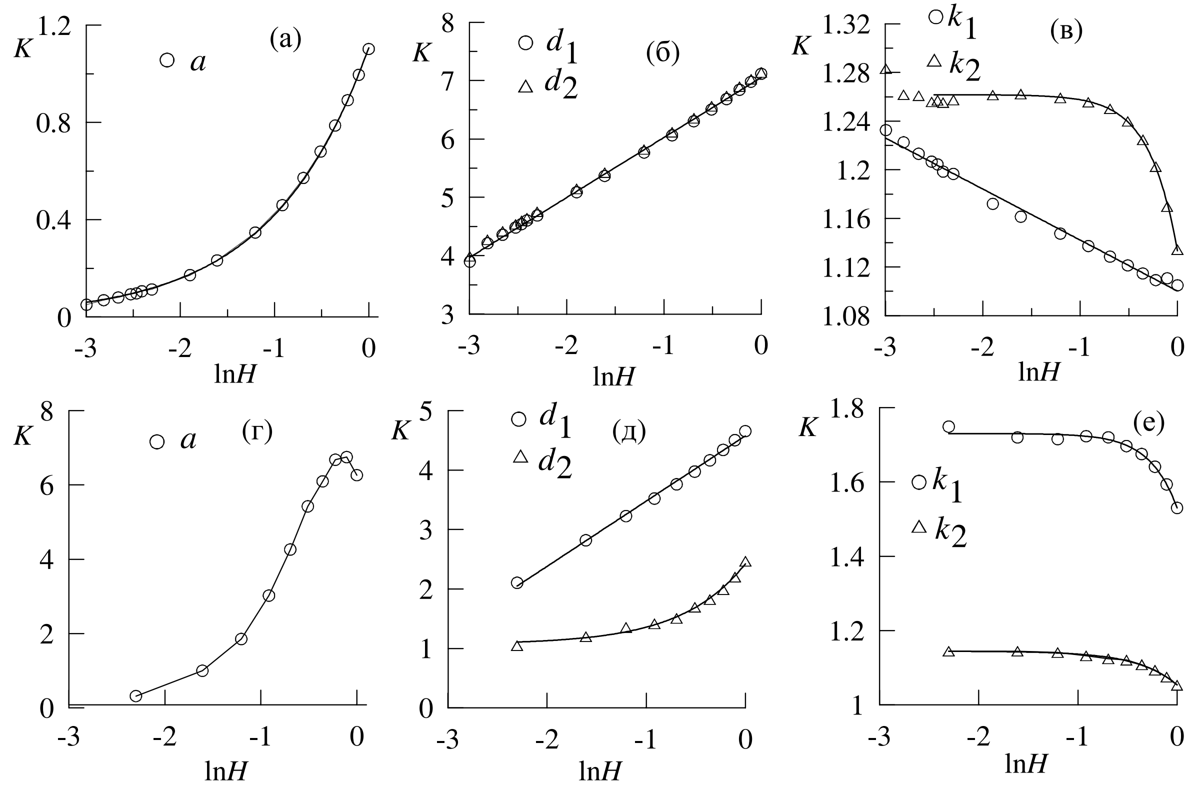


Рис. 3. *Зависимость эмпирических параметров K (a, k_1, k_2, d_1, d_2) от lnH для равновесного потенциала. ○, △ – расчетные точки по ур. (5), линия – аппроксимация расчетных значений: а), б) и в) ψ_p= –8; г), д) и е) ψ_p= –5*

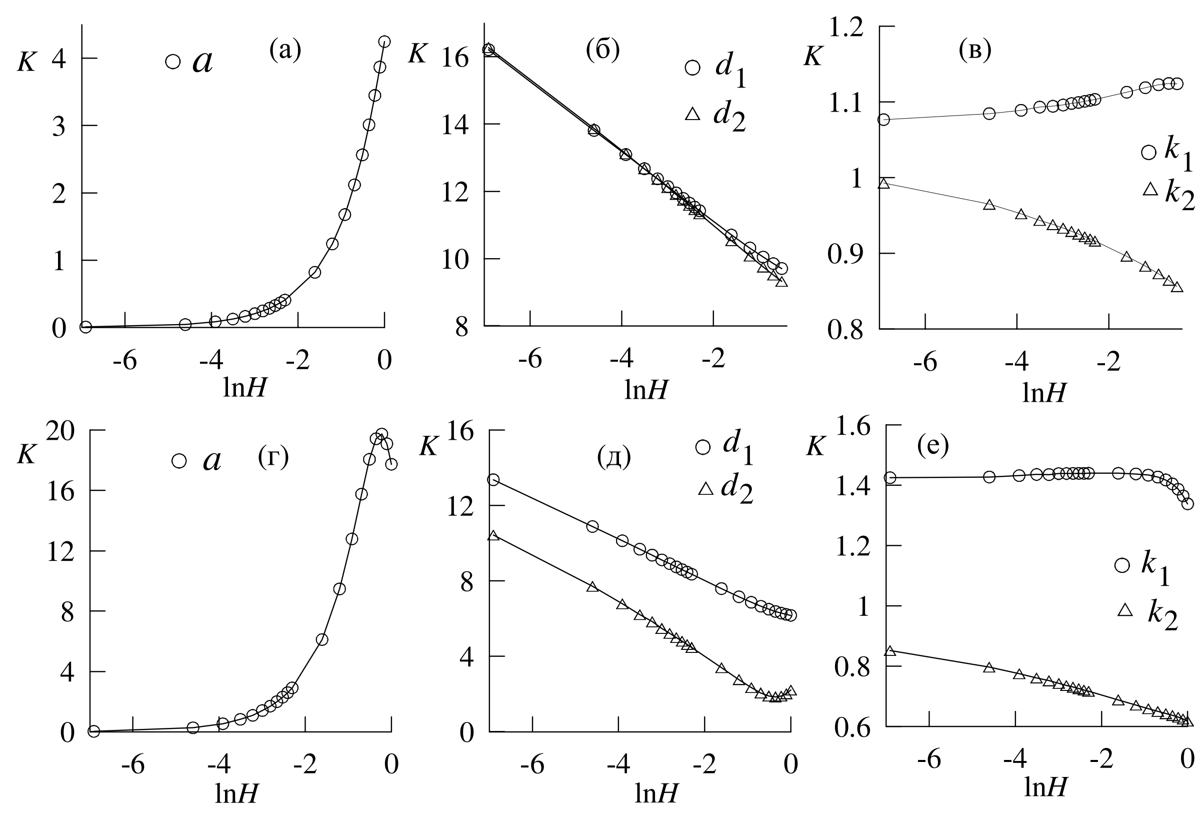


Рис. 4. *Зависимость эмпирических параметров K (k_1, k_2, d_1, d_2, a, c) от lnH для потенциала ψ_p=8. ○, △ – расчетные точки по ур. (6), линия – аппроксимация расчетных значений: а), б) и в) ψ_p=8; г), д) и е) ψ_p=5*

Таблица 3. *Значения коэффициентов в уравнениях для оценки параметров K (a, k_1, k_2, d_1, d_2) в зависимости от H для катодного процесса при ψ_p= 5, и значения коэффициента корреляции r*

Параметр	ψ_p=5					
	K=A+BlnH	K=Aexp(BlnH)+C	K=A+BlnH			K=Aexp(BlnH)
	k_1 для H от 0,05 до 0,001	k_1 для H от 1 до 0,05	d_1	d_2	k_2	a
A	0,0028	-0,102	5,98	1,27	0,628	28,9
B	1,444	2,99	-1,06	-1,38	-0,036	0,95
C		1,4390				
r	0,9744	0,9999	0,9992	0,9982	0,9987	0,9977

Найдены простые взаимосвязи эмпирических параметров модели произведения двух логист с параметром H для анодного и катодного обратимых процессов на ртутно-пленочном электроде при линейно-меняющемся потенциале. Данные взаимосвязи позволяют упростить процесс получение информации об исследуемой системе (решение обратной задачи при вычислении физико-химических параметров системы исходя из вида экспериментальных кривых). Например, для экспериментального сигнала можно оценить эффективное значение коэффициента H. Для этого аналитический пик в координатах I(ток, А) – E(потенциал, В) необходимо привести к безразмерным координатам χ–σt по формуле (3), зная значение равновесного потенциала, количество передаваемых электронов, температуру, начальную концентрацию металла на электроде, скорость изменения потенциала, стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары, коэффициент диффузии окисленной или восстановленной формы вещества. Далее необходимо оценить оптимальные значения коэффициентов a, k_1, k_2, d_1, d_2 путем описания полученного аналитический сигнал функцией (5) или (6) и вычислить эффективную величину H по формулам, представленным в табл. 1–3. Затем из найденного значения величины H можно оценить толщину электрода. Таким образом, с использованием хорошо изученных веществ или процессов можно объективно оценить качество электрода при формализации некоторых этапов проведения рутинного анализа, что может существенно снизить требования к квалификации персонала.

С другой стороны, данный подход может найти свое применение при исследовании диффузионных характеристик органических веществ. Зная толщину электрода, можно оценить коэффициент диффузии исследуемого вещества. Это особенно актуально в связи с возросшим интересом к электрохимическому анализу органических соединений в биологических и медицинских объектах, пищевых продуктах и объектах окружающей среды.

Другой областью применения найденных взаимосвязей может стать исследование электродных процессов, в результате которого получают сложный

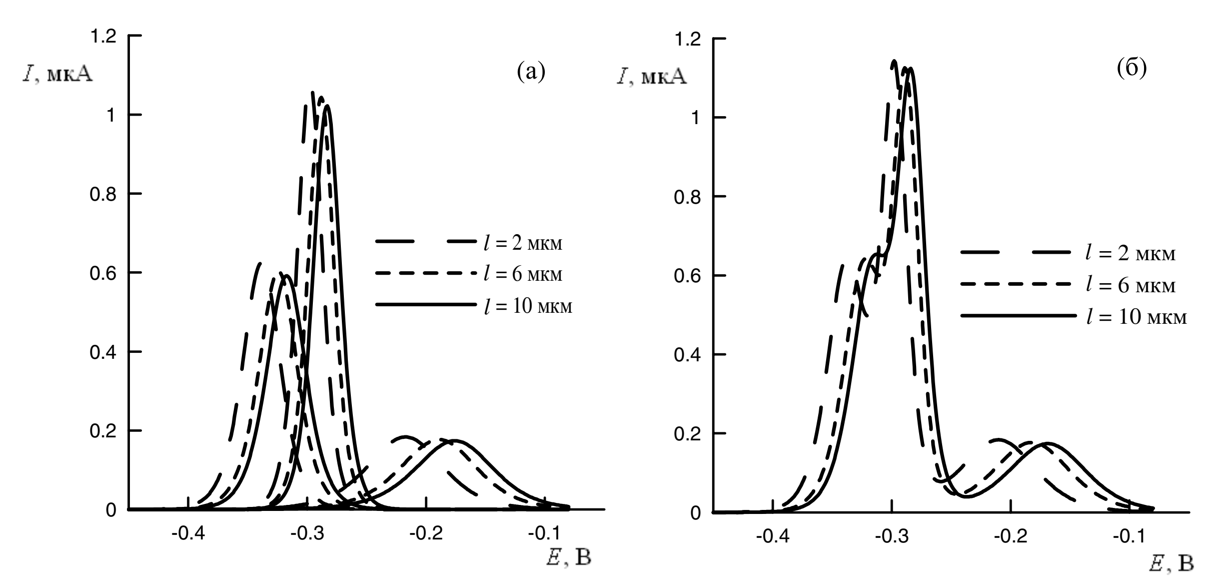


Рис. 5. *Модельные пики Cd, Tl и In для различной толщины плёнки ртути. W=0,1 В/с; T=298 K; S=1 см*^{2}*;* c_R^0*=1·10*$^{-5}$ *моль/см*^{3}*;* D_{Tl}*=0,99·10*$^{-5}$*;* D_{Cd}*=1,45·10*$^{-5}$*;* D_{In}*=1,31·10*$^{-5}$ *см*^{2}*/с [17]: а) индивидуальные пики Cd, Tl и In, б) суммарные контуры пиков Cd, Tl и In*

неразрешенный контур. Используя значения коэффициентов, представленных в табл. 1–3, можно предсказать форму сигнала для данных экспериментальных условий. Таким образом, оценив значения безразмерных параметра *H* и равновесного потенциала, можно найти искомую форму сигнала в координатах χ'–σt. Сигнал в размерных координатах тока и потенциала рассчитывается по соотношению (3).

Используя полученные взаимосвязи, с помощью функции (5) нами получены модельные перекрывающиеся инверсионно-вольтамперометрические пики Cd, In и Tl для различных по толщине пленок электрода. Из рис. 5 видно, что при вариации толщины плёнки *l* степень разрешения сигналов различается. Полученные модельные кривые могут быть использованы при апробации математических методов разрешения сигналов.

Выводы

Получены взаимосвязи между физико-химическими и феноменологическими моделями для обратимых анодных и катодных инверсионно-вольтамперометрических сигналов на РПЭ при линейно-меняющемся потенциале.

Найдено, что между коэффициентами феноменологической функции произведения двух встречных логист и физико-химическим параметром *H* существует простые соотношения.

Установленные взаимосвязи позволяют упростить процесс получение информации об исследуемой системе: решение как обратной задачи моделирования, при вычислении физико-химических параметров системы исходя из вида экспериментальных кривых, так и прямой задачи при вычислении теоретических пиков для заданных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galus Z. Fundamentals of Electrochemical Analysis. – Warsaw: Polish scientific publishers PWN, 1994. – 606 p.
2. Романенко С.В. Развитие хемометрического подхода к моделированию аналитических пиков на примере инверсионной вольтамперометрии ряда металлов: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1998. – 166 с.
3. Романенко С.В., Стромберг А.Г. Классификация математических моделей аналитических сигналов в форме пиков // Журнал аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 11. – С. 1144–1148.
4. De Vries W.T., Van Dalen E. Distortion of linear-sweep polarograms by ohmic drop // J. Electroanal. Chem. – 1965. – V. 10. – P. 183–190.
5. De Vries W.T., Van Dalen E. Ohmic drop distortion of anodic stripping curves from a thin mercury-film electrode // J. Electroanal. Chem. – 1966. – V. 12. – P. 9–14.
6. De Vries W.T., Van Dalen E. Linear potential-sweep voltammetry at a plane mercury-film electrode // J. Electroanal. Chem. – 1967. – V. 14. – P. 315–327.
7. Penczek M., Stojek Z. The finite element method for solution of electroanalytical problems: Part I. Oxidation of amalgam thin films // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 170. – P. 99–108.
8. Penczek M., Stojek Z. The finite element method for solutions of electroanalytical problems: Part II. Hermite approximation with variable space grid // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 181. – P. 83–91.
9. Penczek M., Stojek Z. Anodic stripping voltammetry at a micro-disc mercury film electrode: Theory of the reversible case // J. Electroanal. Chem. – 1985. – V. 191. – P. 91–100.
10. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г. Решение уравнения вольтамперной кривой для обратимого электрорастворения металла при линейной ограниченно-полубесконечной диффузии и линейном изменении потенциала в методе инверсионной вольтамперометрии // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 54–68.
11. Ларионова Е.В. Моделирование аналитического сигнала в вольтамперометрии на пленочных электродах для обратимых электродных процессов при разрешении перекрывающихся сигналов: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 142 с.

12. Немов В.А. Исследование по теории обратимых электродных процессов в методе амальгамной полярографии с накоплением на ртутно-пленочном электроде при различных формах поляризующего напряжения: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1972. – 168 с.
13. Назаров Б.Ф. Некоторые вопросы теории метода АПН при обратимом электродном процессе // В сб.: Современные проблемы полярографии с накоплением / Под ред. А.Г. Стромберга. – Томск, 1975. – С. 47–56.
14. Назаров Б.Ф., Немов В.А. Теория амальгамной полярографии с накоплением (АПН) на стационарных ртутных электродах. Обратимые процессы. Сообщение I. Выводы граничного условия для случая несимметричной диффузии на ртутном пленочном электроде // Известия Томского политехнического института. – 1975. – Т. 250. – С. 111–114.
15. Назаров Б.Ф., Немов В.А. Некоторые вопросы теории обратимых анодных пиков на стационарном ртутном пленочном электроде. Сообщение II // Известия Томского политехнического института. – 1975. – Т. 250. – С. 115–118.
16. Назаров Б.Ф., Стромберг А.Г., Ларионова Е.В. Влияние равновесного потенциала на форму анодных пиков для обратимого электродного процесса в условиях инверсионной вольтамперометрии при линейном изменении потенциала на ртутнопленочном // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 69–75.
17. Стромберг А.Г., Захарова Э.А. Коэффициенты диффузии металлов в ртути II. Некоторые закономерности // Журнал физической химии. – 1966. – Т. 40. – № 1. – С. 81–87.

УДК 546.87+54.381